

同一基板上でa軸とc軸に配向性制御された 高抵抗多結晶ZnO薄膜の作製

Preparations of high resistivity polycrystalline ZnO film controlled on the same substrate by a-axis and c-axis orientation

仙台高専 地域イノベーションセンター ○羽賀 浩一, 大島 直到, 瀧澤 義浩

東北大学金研 湯蓋 邦夫, 矢戸 統悦

RIC, Sendai National College of Tech., ○Koichi Haga, Naoto Oshima, Yoshihiro Takizawa

IMR, Tohoku Univ. Kunio Yubuta, Toetsu Shishido

E-mail: haga@sendai-nct.ac.jp

【はじめに】禁制帯幅が 3.3eV と可視領域で透明な酸化亜鉛 (ZnO) は、国家規模のレアメタル戦略と相まって、透明導電膜 (ITO)、発光デバイス (GaN) に使用するレアメタル原料である In や Ga の代替材料として研究が進められてきた。イオン結晶である ZnO は Z^{+} 面と O^{-} 面が交互に成長する c 軸配向が安定とされ、エピタキシャル成長や p 型ドーピングに関する研究が積極的に進められてきた。大面積堆積が可能な多結晶では c 軸が優先的な配向となり、他の配向面を得るために特殊な製法を駆使しても結晶構造の再現性を得ることが非常に難しかった。このような現状から、 Z^{+} 面と O^{-} 面が混在した無極性の a 軸配向 ZnO 薄膜の物性や電気特性についての報告は少ない。

我々は Al や ITO 等の導電性薄膜を堆積したガラス基板上に負の DC バイアスを印加した RF スパッタリングを用いて ZnO 薄膜を堆積し、a 軸と c 軸の配向性を自在に制御させることに成功した。さらに、配向性を制御した ZnO 薄膜上にアセチルアセトナート亜鉛有機錯体 ($Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot xH_2O$) を原料とした MO-CVD で ZnO 薄膜をエピタキシャル的に積層させることも可能となった[1]。しかし、c 軸に配向した ZnO 薄膜は粒状の微結晶構造であったが、a 軸ではテトラポット状の針状結晶となり、電気特性についても酸素欠陥による高いキャリア濃度を示したことから、これらの薄膜のデバイス応用を断念した経緯がある。

今回は、大気中の水分の影響が少ないロードロックタイプのマグネトロンスパッタリング (MG-SP) 装置、及び $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot xH_2O$ の昇華・再結晶化により組成と構造を制御したファイバー状 $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot xH_2O$ とオゾンガスを併用した MO-CVD 装置を用いることにより、キャリア濃度の小さい高抵抗の a 軸及び c 軸の異なる配向性を有する ZnO 薄膜が同一基板上に得られたので、それらの薄膜の評価結果について報告する。

【実験方法】ZnO 薄膜は、デバイス応用も想定して Pyrex ガラス及び表面を 100nm 熱酸化した単結晶 Si ウェハ上に Al 薄膜を 5~20nm 蒸着した基板上に堆積した。MG-SP の堆積条件は基板温度を常温~150℃、RF 電力を 50~150W、DC バイアス -60~-100V とし、ターゲットには ZnO、反応ガスには O_2 と Ar の混合ガスを用いた。ファイバー状 $Zn(C_5H_7O_2)_2 \cdot xH_2O$ 原料は昇華・再結晶化装置で作製し、作製条件は昇華温度 160~190℃、昇華圧力 500~800hPa とした。MO-CVD による ZnO 薄膜の堆積はファイバー原料の加熱温度 105~115℃、基板温度 500~530℃、反応容器圧力 500~650hPa とした。オゾン原料は酸素の無声放電分解により反応容器内に Zn 原料とは個別に導入した。これらの薄膜の表面状態の評価には FE-SEM、AFM、結晶性と組成の評価には XRD と XPS を用いた。

【結果】異なる基板に真空蒸着で堆積した Al 薄膜の表面状態は、一般的に知られているように 5nm 程度では島状構造を有し、25nm になると平坦な表面状態となることが AFM で確認された。XPS で分析された表面酸化の depth profile は表面から数 nm まで酸化が進行していたことも確認できた。この Al 薄膜に DC バイアスを印加した MG-SP で ZnO 薄膜を堆積した結果、a 軸配向を実現するには Al 薄膜の膜厚を 7~9nm、DC バイアスを -70~-90V に制御する必要があった。当初想定した ZnO 薄膜堆積初期における Ar^{+} イオンによる衝撃のみで a 軸配向が実現可能な実験条件を説明することは極めて難しい。負の DC バイアス印加で薄膜の再現性が得られていることから、 Ar^{+} イオンによる衝撃が重要な因子であることは否定できないが、Al 薄膜表面の島状構造と自然酸化膜である Al_2O_3 の存在が付加されているものと考えられる。

図 1 は 1.5cm×1.5cm の熱酸化 Si 基板の表面半分領域に Al 薄膜を 9.1nm 堆積し、その上部に MG-SP 及び MO-CVD により ZnO 薄膜を積層した試料の AFM 像である。XRD 測定では Al 薄膜上で a 軸、それ以外で c 軸の配向性が確認されており、同一基板上に選択的な配向性制御が実現している。XPS 分析では異なる配向性による組成の違いは確認できなかったが、両薄膜共に通常の四端子計測で測定できない高抵抗値を示した。

[1] K. Haga et al., International Conference of Phenomena in Ionized Gases, Nagoya Japan 17-22 July 2001.

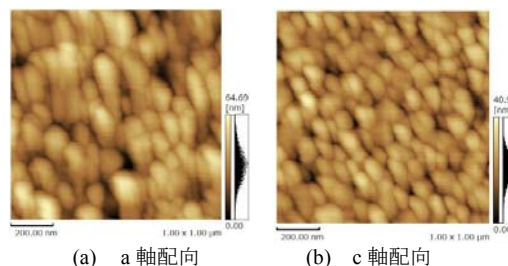


図 1 配向性の異なる ZnO 薄膜の AFM 像